

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-285947

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 08 L 67/02  
//C 08 L 67/02  
101:06  
51:00)  
(C 08 L 67/02  
101:06  
51:04)

識別記号  
L N Z

庁内整理番号  
6904-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステル樹脂組成物

⑮ 特 願 昭61-128225

⑯ 出 願 昭61(1986)6月4日

⑰ 発 明 者 米 谷 起 一 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑱ 発 明 者 堀 内 健 次 郎 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 発 明 者 山 中 亨 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1 発明の名称

ポリエステル樹脂組成物

2 特許請求の範囲

- (A) 芳香族ポリエステル100重量部に対して  
(B) エポキシ基含有不飽和単量体とエポキシ基  
を含有しない不飽和単量体から構成されるエ  
ポキシ基含有共重合体1〜80重量部および  
(C) ゴム状グラフト重合体1〜80重量部  
を含有せしめてなるポリエステル樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はエポキシ樹脂との接着性が良好であ  
り、かつ機械的性質、特に加熱-冷却を繰返し  
た際の耐衝撃性に優れたポリエステル樹脂組成  
物に関するものである。

<従来の技術>

ポリエチレンテレフタレートやポリブチレン  
テレフタレートに代表される芳香族ポリエス

テルはその優れた特性から電気および電子機器部  
品、自動車部品などの広い分野で使用されてい  
る。

上記の各種の用途の中には例えばエポキシ樹  
脂注型容器として使用する場合のように芳香族  
ポリエステルとエポキシ樹脂との間に高い接着  
性を要求される場合がある。しかるに、芳香族  
ポリエステルとエポキシ樹脂との接着性は良好  
ではなく、初期接着力が不足していたり、ある  
いは初期接着力は高くても長期間使用したり、  
加熱-冷却を繰返すことによつて接着力が低下  
することがあった。このため、特開昭 57-  
100154号公報などには芳香族ポリエステルに  
対してビニル系重合体とグリシジル基含有共重  
合体を併用する方法が提案されている。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら上記方法を適用した場合には、  
確かにエポキシ樹脂との密着性は比較的向上す  
るものの耐衝撃性が低く、特に加熱-冷却を繰  
返した時に割れたりする問題があるなど、満足



できるレベルのポリエステル樹脂は得られていなかった。

<問題点を解決するための手段>

そこで本発明者らは上記の問題点を解決するため鋭意検討した結果、芳香族ポリエステルに対して特定のグリシジル基含有共重合体およびゴム状グラフト重合体を特定量含有せしめることにより、エポキシ樹脂との密着性が優れると共に機械的性質、特に加熱-冷却を繰返した際の耐衝撃性が大きく改良されることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は、

- (A) 芳香族ポリエステル 100 重量部に対して
- (B) エポキシ基含有不飽和単量体とエポキシ基を含有しない不飽和単量体から構成されるエポキシ基含有共重合体 1 ~ 80 重量部および
- (C) ゴム状グラフト重合体 1 ~ 80 重量部を含有せしめてなるポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

本発明で用いる(A)芳香族ポリエステルとは芳

香族を重合体の連鎖単位に有するポリエステルで、芳香族ジカルボン酸（あるいは、そのエステル形成性誘導体）とジオール（あるいはそのエステル形成性誘導体）とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。

ここでいう芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボン酸、2,5-アントラセンジカルボン酸、2,6-アントラセンジカルボン酸、4,4'-p-ターフェニレンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸など

を挙げることができ、テレフタル酸が好ましく使用できる。

これらの芳香族ジカルボン酸は二種以上を混合して使用してもよい。なお少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸とともにアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸を一種以上混合使用することができる。

また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどの脂環族ジオールなど、およびそれらの混合物などが好ましく挙げられる。なお、少量であれば、分子量 400 ~ 6,000 の長鎖ジオール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコー

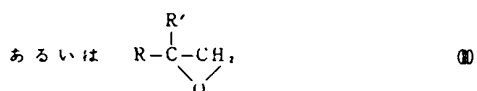
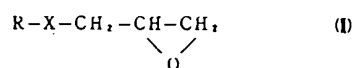
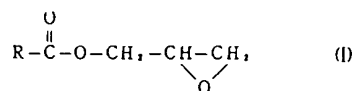
ル、ポリテトラメチレングリコールなどを一種以上共重合せしめてもよい。

具体的な好ましい芳香族ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレナフタレート、ポリブチレナフタレート、ポリエチレン-1,2-ビス（フェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボキシレートなどのほか、ポリエチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート／デカンジカルボキシレートなどのような共重合ポリエステルが挙げられる。これらのうち機械的性質、成形性などのバランスのとれたポリブチレンテレフタレートが特に好ましく使用できる。

本発明において使用する芳香族ポリエステルは 0.5% の o-クホルフェノール溶液を 25℃ で測定した相対粘度が 1.15 ~ 2.0、とくに 1.3 ~ 1.85 のものが好ましい。

次に本発明において使用する(Ⅳ)エポキシ基含有共重合体とは、エポキシ基含有単量体1～50（好ましくは2～20）重量%とエポキシ基を含有しない単量体99～50（好ましくは98～80）重量%とから構成されるエポキシ基含有オレフィン系および／またはビニル系共重合体類である。

ここでいうエポキシ基含有単量体とは、一般式



（Rはエチレン系不飽和結合を1個有する炭化水素基、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、R'は水素、またはメチル基である）で表わされ

ルエステル類（アルキル基の炭素数1～18個）：マレイン酸無水物：飽和アルコール成分に1～18個の炭素原子を含むマレイン酸のモノーおよびジエステル：アクリロニトリル：ビニルエーテル類：およびアクリル酸アミド系化合物などが挙げられ、これらは2種以上組合せて使用することもできる。なお上記のなかではエチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン、α-メチルスチレン、アクリロニトリルが好ましく、とくにエチレンが好ましい。また少量であれば、ブタジエン、ヘキサジエンなどのジエン系モノマや一酸化炭素などを共重合してもよい。

本発明におけるエポキシ基含有共重合体の好ましい例としては、スチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、スチレン／アクリロニトリル／メタクリル酸グリシジル共重合体、スチレン／メタクリル酸メチル／アクリル酸ブチル／メタクリル酸グリシジル共重合体、スチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル

のようなエポキシ基含有不飽和単量体であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸グリシジルエステル、ブテントリカルボントリグリシジルエステル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロヘキサンモノオキシド、p-グリシジルスチレンなどが挙げられる。これらのエポキシ基を有する不飽和単量体は2種以上を組合せて使用することもできる。

また、上記エポキシ基を有する不飽和単量体と共重合されるエポキシ基を含有しない不飽和単量体とは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、デセン-1、オクタセン-1、スチレンなどのオレフィン類：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどの飽和カルボン酸成分に2～6個の炭素原子を含むビニルエステル類：アクリル酸およびメタクリル酸のアルキ

共重合体、メタクリル酸とゲル／メタクリル酸グリシジル共重合体、メタクリル酸メチル／アクリロニトリル／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／一酸化炭素／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸グリシジル／酢酸ビニル共重合体、エチレン／アリルグリシジルエーテル共重合体およびアクリル酸ブチル／アクリル酸グリシジル共重合体などが挙げられ、これらは2種以上を併用することもできる。なお、上記の中ではとくにエチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体が好ましい。

前記エポキシ基含有共重合体のメルトフローレート（MFR）は多すぎても少なすぎても耐衝撃性の改良効果が小さくなる傾向があるため、0.1～100の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.5～30の範囲である。ここでMFR

はASTM D-1238 (190℃で測定)に従って測定した道であり、単位はg/10分である。

本発明におけるエポキシ基含有共重合体の添加量は芳香族ポリエステル100重量部に対して1~80重量部、好ましくは2~50重量部、より好ましくは3~30重量部である。添加量が1重量部未満ではエポキシ樹脂との密着性の改良が十分でなく、80重量部を越えた場合には耐熱性が低下するためいずれも好ましくない。

さらに本発明において使用するゴム状グラフト重合体とはポリブタジエン系またはポリアクリル酸エステル系のグラフトベースに対して芳香族モノビニル化合物、シアニ化ビニル化合物および(メタ)アクリル酸エステル化合物からなる群から選択されるビニル単量体の1種以上をグラフトせしめたものであり、ガラス転移温度が-20℃以下のものが好ましい。

ポリブタジエン系のグラフトベースはブタジエン単位を50重量%以上、好ましくは60重量%以上含有するものであり、ポリブタジエンの

他にブタジエンとスチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチルなどの一種以上の共重合体(例えばブタジエン/スチレン共重合体、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体など)が挙げられる。

ポリブタジエン系のグラフトベースに対してグラフトせしめるビニル単量体としては、芳香族モノビニル化合物、シアニ化ビニル化合物および(メタ)アクリル酸エステル化合物から選択される1種または2種以上である。

2種以上のビニル単量体を使用する例としては、少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステルおよび/またはアクリロニトリル/スチレンの混合物で、その重量比が10/90~35/65、好ましくは20/80~35/65のものを挙げる事ができる。

ビニル単量体の好ましい(共)重合量は、グラフト生成物を基準にして10~40重量%である。

ポリブタジエン系のゴム状グラフト重合体のグラフト率は芳香族ポリエステルの耐衝撃性を

効果的に改良するためには、アセトン溶媒で測定したグラフト率が15~150%、特に20~100%であることが好ましい。

ポリアクリル酸エステル系のグラフトベースとしては、ジエン系ゴム核含有もしくは不含のアクリル酸エステル重合体類および共重合体類等が挙げられ、アクリル酸エステルを好ましくは40重量%以上、より好ましくは60重量%以上を含有するものである。アクリル酸エステルとしては、アクリル酸と炭素数1~8の1価のアルコールとのエステルが好ましく、具体的にはメチル、エチル、プロピル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチルなどのエステルが挙げられる。

グラフトベースは架橋性単量体が共重合されていてもよく、このような架橋性単量体としては、炭素数が3~8の不飽和モノカルボン酸と2~4個の水酸基および2~20個の炭素原子を含有する飽和ポリオールとのエステル(例えばエチレンジメタクリレート、エチレンジアクリ

レート、ブチレンジメタクリレート、ブチレンジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなど)、炭素数が3~8の不飽和カルボン酸と炭素数が3~12の不飽和1価アルコールのエステル(例えばアリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレートなど)、複数の不飽和基を有する複素環式化合物(例えばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリス-アクリロイル-S-トリアジンなど)、多官能性ビニル化合物(例えばジ-およびトリ-ビニルベンゼンなど)、ナリアリルホスフェート、ジアリルフタレートなどが挙げられ、アリルメタクリレート、エチレンジメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジンおよびトリアリルベンゼンが好ましい。架橋性単量体の量はグラフトベース当り、0.02~5重量%、特に0.05~2重量%が好ましい。さらに3官能以上の架橋性単量体

の量はグラフトベース当り1重量%以下にするのが好ましい。

ポリアクリル酸エステル系グラフトベースに対してグラフトせしめるビニル単量体としては芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および(メタ)アクリル酸エステル化合物から選択される1種以上であり、好ましくはα-メチルスチレン、スチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチルおよびこれらの混合物である。これらのうち、スチレン/アクリロニトリルの重量比で90/10～50/50の混合物が特に好ましい。

上記のゴム状グラフト共重合体としては、“アクリロイド”(ローム・アンド・ハース社製の製品)、“カネエース”(鐘淵化学(株)製)、“ブレンディックス”(ボルグ・ワーナー社製)、“BTA”、“HIA”(呉羽化学(株)製)などの商品名で市販されているものも使用可能である。

本発明における(1)ゴム状グラフト重合体の添

グネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラスビーズ、窒化ホウ素、炭化ケイ素、サイアロンなどが挙げられ、これらは中空であつてもよい(例えば、中空ガラス繊維、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、カーボンバルーンなど)。これらのうち好ましいものはガラス繊維であり、通常の強化樹脂用の直径5～15μm径のチョップドストランドタイプのガラス繊維が挙げられる。ガラス繊維はまたエポキシシラン、アミノシランなどのシラン系カップリング剤で処理したものが好ましく、さらにエポキシ樹脂などで表面処理したものがより好ましい。

本発明において強化剤を使用する場合の量は、芳香族ポリエステル100重量部に対して100重量部以下、特に70重量部以下が好ましい。

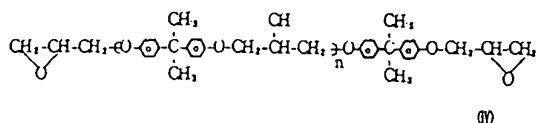
本発明組成物に対してさらにエポキシ化合物および/またはカルボジイミド化合物を併用することによつて加熱-冷却を繰返した時の耐衝撃性をさらに向上させることが可能である。こ

加は芳香族ポリエステル100重量部に対して、1～80重量部、好ましくは2～50重量部、より好ましくは3～30重量部である。添加量が1重量部未満では耐衝撃性の改良が不十分であり、80重量部を越えた場合には芳香族ポリエステルの耐熱性が低下するため好ましくない。

本発明組成物に対して繊維状および/または粒状の強化剤を併用することは剛性を向上させる上で好ましい方法である。これらのうち繊維状の強化剤としてはガラス繊維、シラスガラス繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、金属繊維(例えばステンレス繊維など)などの無機質繊維および炭素繊維などが挙げられる。また粒状の強化剤としては、ワラステナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどのケイ酸塩、アルミナ、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マ

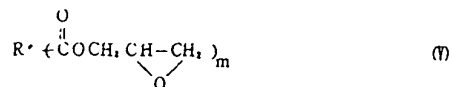
のようなエポキシ化合物とは、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物であり、例えばビスフェノールとエピクロルヒドリンとを各組の割合で反応させて得られるビスフェノール型エポキシ化合物、モノフェノールとエピクロルヒドリンより得られるグリシジルエーテル類、ノボラック樹脂とエピクロルヒドリンより得られるノボラック型エポキシ化合物、モノカルボン酸またはポリカルボン酸とエピクロルヒドリンより得られるグリシジルエステル類、脂環化合物(例えば、ジシクロペンタジエン)から得られる脂環化合物型エポキシ化合物、アルコール性水酸基を有する脂肪族化合物(例えば、ブタンジオール、グリセリンなど)とエピクロルヒドリンより得られるグリシジルエーテル類、ヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンより得られるグリシジルエーテルエステル類、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ基で置換された複素環化合物(例えばトリス-エポキシプロピル-イソシアヌレートなど)などが

あげられ、これらは2種以上を併用することもできる。これらのエポキシ化合物のなかでもとくに下記一般式で示されるビスフェノールA型エポキシ化合物



(ただし、 $n$  は  $0 \sim 20$  の数である)

およびグリシジルエステル化合物



(ただし、 $R'$  は炭素数 6 ~ 40 の炭化水素基であり、 $m$  は 1 ~ 3 の整数である)

が好ましく挙げられる。グリシジルエステル化合物の好ましい具体例としてはフタル酸ジグリシジル、テレフタル酸ジグリシジル、イソフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、オクタデカンジカルボン酸ジグリシジル、ダイ

フェニルカルボジイミド等のモノ又はジカルボジイミド化合物及びポリ（4, 4'-ジフェニルメタンカルボジイミド）、ポリ（3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルメタンカルボジイミド）、ポリ（トリカルボジイミド）、ポリ（P-フェニレンカルボジイミド）、ポリ（m-フェニレンカルボジイミド）、ポリ（1, 6-ヘキサメチレンカルボジイミド）、ポリ（4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルカルボジイミド）、ポリ（1, 3及び1, 4-シクロヘキシレンカルボジイミド）、ポリ（1, 3-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド）、ポリ（1-メチル-3, 5-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド）およびポリ（トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド）などのポリカルボジイミド化合物が挙げられ、これらは2種以上併用することもできる。これらのなかでも特にシクロヘキシルカルボジイミド、ジ-2, 6-ジメチルフェニルカルボジイミド、ポリ（4, 4'-ジフェニルメタンカルボジイミド）、ポリ（トリル

マー酸ジグリシジル、p-tert-ブチル安息  
香酸グリシジル、安息香酸グリシジルおよび  
“カージュラE”（商品名、油化シェル（株）製）  
などである。

またカルボジイミド化合物とは分子中に（ $-N=C=N-$ ）なるカルボジイミド基を有する化合物であり、具体的にはジイソプロピルカルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジ-*O*-トリイルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジオクタールデシルカルボジイミド、ジ-2,6-ジメチルフエニルカルボジイミド、*N*-トリイル-*N'*-シクロヘキシルカルボジイミド、*N*-トリイル-*N'*-フェニルカルボジイミド、ジ-*P*-トリイルカルボジイミド、ジ-*P*-タロルフエニルカルボジイミド、ジ-*P*-メトキシフェニルカルボジイミド、*P*-フェニレンービス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、ヘキサメチレンービス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、エチレンービス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、エチレンービス-ジ

カルボジイミド)、ポリ(フェニレンカルボジイミド)およびポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)が好適に使用される。

これらエポキシ化合物および／またはカルボジイミド化合物の添加量は芳香族ポリエステル100重量部に対して0.01～10重量部、特に0.05～3重量部が好ましい。

なお本発明組成物に対して、本発明の目的を損なわない範囲で酸化防止剤および熱安定剤（例えばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、チオエーテル、ホスファイト類およびこれらの置換体およびその組合せを含む）、紫外線吸収剤（例えば種々のレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（例えばステアリン酸およびその塩、モンタン酸およびその塩、ハーフエステル、エステルなど）、染料および顔料（例えば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど）を含む着色剤、阻燃剤（例えばデカブロモジフェニルエーテル、臭素

化ポリカーボネートのようなハロゲン系、メラミンあるいはシアヌル酸系、リン系など)、燐燃助剤(例えば酸化アンチモンなど)、帯電防止剤(例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリアルキレングリコールなど)、可塑剤(例えばリン酸トリフェニルなどのリン酸エステル、フタル酸エステル、安息香酸エステルなど)、結晶化促進剤などの通常の添加剤を一種以上添加することができる。また他の熱可塑性樹脂(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエステルエラストマー、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体などのようなエチレンと炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィンからなる共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体、水素ステレン/ブタジエンブロック共重合体など)を一種以上添加してもよい。

後、250℃に設定した40mmスクリーン押出機を用いて熔融混合ペレット化した。得られたペレットをシリンダー温度250℃、金型温度80℃に設定した5オンスの射出能力を有するスクリーンインライン型射出成形機を用いて成形し、ASTM 1号ダンベルおよび1/2"幅のアイゾット衝撃試験片を得た。これらの試験片を使用してASTM D638に従い引張試験を、ASTM D256に従い衝撃試験を行い、引張強さおよびアイゾット衝撃強さを求めた。結果を表1に示す。

また、上記のアイゾット衝撃試験片をエポキシ樹脂(エポキシ-アラリダイトCY205、100重量部、硬化剤ハードナーHY907、100重量部、促進剤DY061、1重量部の混合物、いずれもチバガイギー社製)にて接着した。ただし、エポキシ樹脂は互い違いに10mmの長さで重ね合わせた同種の試験片の間に塗付し、130℃で5時間加熱し硬化させた。この接着した試験片に対して圧縮せん断試験を行い、せん断接着力を

なお本発明組成物の製造方法は特に限定されないが、好ましくは芳香族ポリエステル、エポキシ基含有共重合体、ゴム状グラフト共重合体および必要に応じて他の添加剤をドライブレンド後、スクリーン押出機を使用して芳香族ポリエステルとの融点以上で熔融混合する方法が挙げられる。

本発明の樹脂組成物から成形品を得る場合、射出成形、押出成形、ブロー成形などの通常の方法が適用可能であり、得られた成形品は良好な性能を発揮する。

#### <実施例>

以下実施例によつて本発明を詳述する。なお実施例中の「部」は重量部を示す。

実施例1~10、比較例1~11

相対粘度1.55のポリブチレンテレフタレート100部に対して、ガラス繊維(チョップドストランドタイプ、エポキシ樹脂表面処理品)、下記のエポキシ基含有共重合体およびゴム状グラフト共重合体の表1記載量をドライブレンド

求めた。また、160℃2時間/−40℃2時間を1サイクルとするヒートサイクル試験を200サイクル行なった後、引張強さ、アイゾット衝撃強さおよびせん断接着力を求めた。これらの結果を表1に示す。

(エポキシ基含有共重合体)

- A: ET/GMA (90/10重量比) 共重合体、  
MFR = 7 (190℃、1/10分)。  
B: ET/GMA/VA (85/10/5重量比) 共重合体、MFR = 5 (190℃、1/10分)。  
C: ST/GMA (90/10重量比) 共重合体、  
MFR = 2.0 (125℃、1/10分)。  
D: ST/BA/GMA (60/20/20重量比) 共重合体、MFR = 4.5 (125℃、1/10分)。  
E: ST/AN/MMA/GMA (55/15/15/15重量比) 共重合体、MFR = 9.5 (125℃、1/10分)。

(ゴム状グラフト共重合体)

- F: "BTA" ⅡNX、呉羽化学(株)製。  
G: "HIA" 15、呉羽化学(株)製。

H: “カネエース” FM、鐘淵化学(株)製。

I: “アクリロイド” KM330、ローム・アン

ド・ハース社製。

(その他重合体)

J: ST/AN (70/30 重量比) 共重合体。

(上記重合体の略記号内容)

ET: エチレン、GMA: メタクリル酸グリシジ

ル、VA: 酢酸ビニル、ST: スチレン、BA:

アクリル酸ブチル、MMA: メタクリル酸メチ

ル、AN: アクリロニトリル

表 1

例	添 加 剤			引 張 強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )		アイソット衝撃値 (kg・cm/cm <sup>2</sup> ノッチ)		接 着 力 (kg/cm <sup>2</sup> )		
	ガラス繊維 (部)	エポキシ系含有 共重合体 (部)	ゴム状グラフト 重合体 (部)	未 処 理	ヒートサイクル 後	未 処 理	ヒートサイクル 後	未 処 理	ヒートサイクル 後	
実 例	1	0	A (10)	F (5)	500	510	11.3	9.5	340	270
	2	30	A (10)	G (5)	1080	1060	11.5	10.1	385	310
	3	0	B (10)	F (10)	470	480	14.5	11.4	360	295
	4	30	B (10)	G (10)	1050	1020	14.6	12.0	390	315
	5	0	C (3)	F (20)	465	480	13.0	10.4	355	290
	6	30	C (5)	G (20)	1030	970	13.8	11.2	405	305
	7	30	D (3)	H (20)	1030	980	13.5	11.0	395	300
	8	30	D (5)	I (15)	1050	990	11.7	10.1	390	300
	9	30	E (3)	F (10)	1100	1050	10.1	9.0	380	285
	10	30	E (5)	G (20)	1020	940	13.0	10.8	410	310
比 較 例	1	0	A (10)	—	515	525	7.2	5.1	170	95
	2	30	B (10)	—	1090	870	9.2	6.2	220	115
	3	30	C (5)	—	1130	910	5.8	4.3	215	110
	4	30	D (5)	—	1100	890	5.7	4.1	215	105
	5	30	E (5)	—	1110	900	5.8	4.2	215	105
	6	0	—	F (20)	480	480	6.3	4.6	165	70
	7	30	—	G (20)	1040	830	12.6	6.0	210	90
	8	30	—	H (20)	1030	810	12.3	5.7	220	95
	9	30	—	I (15)	1050	830	11.1	5.5	205	85
	10	30	C (5)	J (20)	1070	780	5.3	3.8	390	290
	11	30	—	—	1150	1130	5.5	5.2	190	145



表1から明らかなように芳香族ポリエステルに対して特定のエポキシ基含有共重合体およびゴム状グラフト共重合体の両者を含有せしめた本発明組成物はエポキシ樹脂との接着力が良好であると共に、加熱-冷却をくり返した後にも優れた接着力および引張強さ、耐衝撃性などの機械物性を有する。

実施例11～17、比較例12～16

実施例2および6に対して下記のエポキシ化合物および/またはカルボジイミド化合物を添加するほかは、実施例2および6と同様にして熔融混合、成形、物性評価を行なった。これらの結果を表2に示す。

(エポキシ化合物)

K: ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル

L: o-フェニルフェノール

M: "エビコート" 819 (商品名、油化シェル(株)製)

N: ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)

表 2

例		添 加 剤					引 張 強 さ (kg/cm <sup>2</sup> )		アイソット衝撃値 (kg·cm/cm <sup>2</sup> -ノッチ)		接 着 力 (kg/cm <sup>2</sup> )	
		ガラス繊維 (部)	エポキシ基含有共重合体 (部)	ゴム状グラフト共重合体 (部)	エポキシ化合物 (部)	カルボジイミド化合物 (部)	未 処 理	ヒートサイクル後	未 処 理	ヒートサイクル後	未 処 理	ヒートサイクル後
実 施 例	11	30	A (10)	G (5)	K (1)	—	1060	1070	11.3	10.6	375	335
	12	30	A (10)	G (5)	L (2)	—	1070	1080	11.3	10.7	380	340
	13	30	A (10)	G (5)	M (1)	N (1)	1060	1070	11.2	10.7	380	340
	14	30	A (10)	G (5)	—	N (1)	1070	1070	11.2	10.6	375	330
	15	30	C (5)	G (20)	K (1)	—	1030	1040	13.5	11.8	400	335
	16	30	C (5)	G (20)	L (1)	N (1)	1030	1040	13.5	11.8	400	335
	17	30	C (5)	G (20)	—	N (1)	1040	1040	13.3	11.7	400	335
比 較 例	12	30	A (10)	—	K (1)	—	1090	900	9.3	6.4	215	120
	13	30	A (10)	—	—	N (1)	1100	890	9.1	6.3	215	120
	14	30	C (5)	—	K (1)	—	1130	920	5.7	5.3	210	110
	15	30	—	G (20)	K (1)	—	1020	830	12.6	6.1	205	90
	16	30	—	G (20)	—	N	1030	830	12.5	6.0	205	90

表 2 の結果から明らかなように本発明組成物  
に対してエポキシ化合物および／またはカルボ  
ジイミド化合物をさらに添加することにより、  
加熱－冷却を繰返した後の接着力および機械物  
性が一層向上することがわかる。

＜発明の効果＞

本発明のポリエステル樹脂組成物からの成形  
品はエポキシ樹脂との接着性が良好であり、か  
つ機械的性質、特に加熱－冷却を繰返した際の  
耐衝撃性に優れるため、電気・電子機器、自動  
車などの材料として有用である。

特許出願人 東レ株式会社

PTO 92-1374

Japanese Kokai Patent Application  
No. Sho 62[1987]-285947

POLYESTER RESIN COMPOSITION

Kiichi Yonetani, Kenjiro Horiuchi, and Susumu Yamanaka]

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. MARCH, 1992

Code: PTO 92-1374

## JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 62[1987]-285947

Int. Cl.<sup>4</sup>:

C 08 L 67/02  
//(C 08 L 67/02  
101:06  
51:00)  
(C 08 L 67/02  
101:06  
51:04)

Sequence Nos. for Office Use: 6904-4J  
Application No.: Sho 61[1986]-128225  
Application Date: June 4, 1986  
Publication Date: December 11, 1987  
No. of Inventions: 1 (Total of 10 pages)  
Examination Request: Not requested

## POLYESTER RESIN COMPOSITION

[Poriesuteru jushisoseibutsu]

Inventors: Kiichi Yonetani,  
Kenjiro Horiuchi, and  
Susumu Yamanaka  
Applicant: Toray K.K.

[There are no amendments to this patent.]

#### Claim

Polyester composition containing (A) 100 parts by weight of aromatic polyester, (B) 1-80 parts by weight of epoxy group-containing copolymer from epoxy group-containing unsaturated monomer and epoxy group-free unsaturated monomer, and (C) 1-80 parts by weight of rubbery graft polymer.

#### Detailed explanation of the invention

##### Industrial application field

The present invention concerns polyester resin compositions having good adhesive properties to epoxy resins, mechanical properties, and impact resistance especially under repeated thermal shocks.

##### Conventional technology

Aromatic polyesters represented by poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), etc. have excellent performance properties and have been widely used in electric and electronic devices, automotive parts, etc.

In some of such applications, e.g., when used for epoxy resin cast containers, high adhesive strength between aromatic polyester and epoxy resin is required. However, adhesion between aromatic polyesters and epoxy resins is not that good. In some

cases, even when the initial adhesion is strong, the adhesive strength may decrease under repeated cold-heat cycles for a long period of time. Thus, in Japanese Kokai Patent No. Sho 57[1982]-100154 use of aromatic polyesters together with vinyl polymers and glycidyl group-containing copolymers is proposed.

#### Problems to be solved by the invention

However, when the above methods are employed, adhesive strength toward the epoxy resins increases somewhat, but impact resistance is low, and cracking may occur under repeated heat-cold cycles, and satisfactory polyesters can not be obtained.

#### Means for solving the problems

As a result of an intense investigation of ways to solve the above problems, we have discovered that aromatic polyesters incorporated with certain glycidyl group-containing copolymers and rubbery graft polymers show not only good adhesion to epoxy resins but also greatly improved mechanical properties and thermal shock resistance. Thus, the present invention is attained.

Namely, the present invention is to provide a polyester composition containing (A) 100 parts by weight of aromatic polyester, (B) 1-80 parts by weight of epoxy group-containing copolymer from epoxy group-containing unsaturated monomer and epoxy group-free unsaturated monomer, and (C) 1-80 parts by weight of rubbery graft polymer.

The aromatic polyester (A) used in the present invention is a polyester with aromatic rings in the repeating unit of the polymer and is obtained by condensation reaction of aromatic dicarboxylic acids (or ester-forming derivatives) and diols (or ester-forming derivatives).

Such aromatic dicarboxylic acids are terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, 1,5-naphthalenedicarboxylic acid, 2,5-naphthalenedicarboxylic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 4,4'-biphenyldicarboxylic acid, 3,3'-biphenyldicarboxylic acid, 4,4'-diphenyl ether dicarboxylic acid, 4,4'-diphenylmethanedicarboxylic acid, 4,4'-diphenyl sulfone dicarboxylic acid, 4,4'-diphenylisopropylidenedicarboxylic acid, 1,2-bis(phenoxy)ethane-4,4'-dicarboxylic acid, 2,5-anthracenedicarboxylic acid, 2,6-anthracenedicarboxylic acid, 4,4'-p-terphenylenedicarboxylic acid, 2,5-pyridinedicarboxylic acid, etc., while terephthalic acid is preferred.

Such aromatic dicarboxylic acids may be used singly or as mixtures thereof. In small amounts, one or more aliphatic dicarboxylic acids such as adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecanedicarboxylic acid, etc. and alicyclic dicarboxylic acids such as cyclohexanedicarboxylic acid, etc. may also be used together with the aromatic dicarboxylic acids.

The diol components are aliphatic diols such as ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol, neopentyl glycol, 2-methyl-1,3-propanediol, diethylene glycol, triethylene glycol, etc., alicyclic diols such as 1,4-cyclohexanedimethanol, etc., and their mixtures. Small amounts of one or more long-chain diols of molecular weight

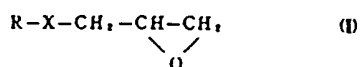
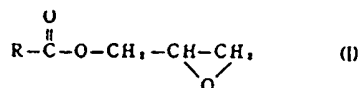
400-6000 such as polyethylene glycol, poly-1,3-propylene glycol, polytetramethylene glycol, etc. may also be used.

Especially preferred aromatic polyesters are poly(ethylene terephthalate), poly(propylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), poly(hexylene terephthalate), poly(ethylene naphthalate), poly(butylene naphthalate), poly(ethylene 1,2-bis(phenoxy)ethane-4,4'-dicarboxylate), etc. and also copolyesters such as poly(ethylene terephthalate/isophthalate), poly(butylene terephthalate/isophthalate), poly(butylene terephthalate/decanedicarboxylate), etc., while poly(butylene terephthalate) is especially preferred for good balance of mechanical properties, moldability, etc.

The aromatic polyesters used in the present invention have relative viscosity 1.15-2.0, preferably 1.3-1.85, as measured for 0.5% solution in o-chlorophenol at 25°C.

The epoxy group-containing copolymers (B) used in the present invention are epoxy group-containing olefin and/or vinyl copolymers comprising 1-50 wt% (preferably 2-20 wt%) of an epoxy group-containing monomer and 99-50 wt% (preferably 98-80 wt%) epoxy group-free monomer.

The epoxy group-containing monomers can be represented by the general formulas





(R represents a hydrocarbyl containing one ethylenic unsaturated bond; X represents  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$  or  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$  ;

R' represents hydrogen or a methyl group), more specifically, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, monoglycidyl itaconate, butenetricarboxylic acid glycidyl ester, glycidyl butenetricarboxylate, 2-methylallyl glycidyl ether, vinyl glycidyl ether, 3,4-epoxybutene, 3,4-epoxy-3-methyl-1-butene, vinylcyclohexane monoxide, p-glycidylstyrene, etc. They may be used singly or as mixtures thereof.

The epoxy group-free unsaturated monomers to be copolymerized with the epoxy group-containing unsaturated monomers are olefins such as ethylene, propylene, 1-butene, 1-decene, 1-octacene [sic], styrene, etc., vinyl (containing 2-6 carbon atoms) esters of saturated carboxylic acids such as vinyl propionate, vinyl benzoate, etc.; alkyl (containing 1-18 carbon atoms) esters of acrylic acid and methacrylic acid; maleic anhydride; mono- or diesters of maleic acid with saturated alcohols of 1-18 carbon atoms; acrylonitrile; vinyl ethers; acrylamide compounds. They may be used singly or as mixtures thereof. Among them, ethylene, vinyl acetate, acrylic acid esters, methacrylic acid esters, styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, and acrylonitrile are preferred and ethylene is especially preferred. Small amounts of diene monomers such as butadiene, hexadiene, etc. and carbon monoxide may also be used.

In the present invention, preferred epoxy group-containing copolymers include styrene/glycidyl methacrylate copolymer, styrene/acrylonitrile/glycidyl methacrylate copolymer, styrene/methyl methacrylate/butyl acrylate/glycidyl methacrylate

copolymer, styrene/methyl methacrylate/glycidyl methacrylate copolymer, methyl methacrylate/glycidyl methacrylate copolymer, methyl methacrylate/acrylonitrile/glycidyl methacrylate copolymer, ethylene/glycidyl methacrylate copolymer, ethylene/vinyl acetate/glycidyl methacrylate copolymer, ethylene/carbon monoxide/glycidyl methacrylate copolymer, ethylene/glycidyl acrylate copolymer, ethylene/glycidyl acrylate/vinyl acetate copolymer, ethylene/allyl glycidyl ether copolymer, butyl acrylate/glycidyl acrylate copolymer, etc. They may be used singly or as mixtures thereof. Among them, ethylene/glycidyl methacrylate copolymer is especially preferred.

The epoxy group-containing copolymers should have melt flow rate (MFR) in the range of 0.1-100, otherwise improvement in impact resistance tends to be small, while a more preferred range is 0.5-30. Here, the MFR is measured in accordance to ASTM D-1238 (at 190°C) and given in the unit of g/10 min.

In the present invention, the amount of the epoxy group-containing copolymers added to 100 parts by weight of the aromatic polyesters is 1-80 parts by weight, preferably 2-50 parts by weight, more preferably 3-30 parts by weight. Below 1 part by weight, improvement in adhesion to the epoxy resin is not sufficient, while above 80 parts by weight, heat resistance decreases, thus is not favored.

The rubbery graft polymers (C) used in the present invention are polybutadiene or polyacrylate grafted with one or more of vinyl monomers chosen from aromatic monovinyl compounds, vinyl cyanide, (meth)acrylic acid esters, etc. Preferred graft polymers have glass transition temperature below -20°C.

The polybutadiene-type graft bases contain more than 50 wt%, preferably more than 60 wt%, of butadiene. Besides polybutadiene, butadiene copolymers with one or more styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate, methyl acrylate, etc. (e.g., butadiene/styrene copolymer, butadiene/acrylonitrile copolymer) may also be used.

The vinyl monomers to be grafted to the polybutadiene-based graft bases may be one or more chosen from aromatic monovinyl compounds, cyanovinyl compounds, (meth)acrylic acid esters, etc.

When two or more vinyl monomers are used, the mixture should contain at least one (meth)acrylic acid ester and/or acrylonitrile/styrene in weight ratio 10/90 to 35/65, preferably 20/80 to 35/65.

Preferred amount of the vinyl monomers copolymerized is 10-40 wt% based on the graft polymerization product.

For improving the impact resistance of the aromatic polyesters, the degree of grafting on the polybutadiene-based rubbery graft polymers should be 15-150%, preferably 20-100%, as measured in acetone.

The polyacrylate-based graft base includes acrylic acid ester polymers or copolymers with or without a diene-type rubber nucleus. Preferred acrylic acid ester content is above 40 wt%, preferably above 60 wt%. Preferred are acrylic acid esters with monohydroxy alcohols of 1-8 carbon atoms, more specifically methyl, ethyl, propyl, hexyl, 2-ethylhexyloctyl esters.

The graft base may be copolymerized with crosslinking monomers, e.g., esters of unsaturated carboxylic acids of 3-8 carbon atoms and saturated polyols of 2-4 hydroxy groups and 2-20 carbon atoms (e.g., ethylene dimethacrylate, ethylene

diacrylate, butylene dimethacrylate, butylene diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, etc.); esters of unsaturated carboxylic acids of 3-8 carbon atoms and unsaturated monohydroxy alcohols of 3-12 carbon atoms (e.g., allyl methacrylate, allyl acrylate, diallyl maleate, etc.); polyunsaturated heterocyclic compounds (e.g., triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, triacryloyl-s-triazine, etc.); polyfunctional vinyl compounds (e.g., di- and trivinylbenzene, etc.); triallyl phosphate, diallyl phthalate, etc., while preferred are allyl methacrylate, ethylene dimethacrylate, diallyl phthalate, triallyl isocyanurate, triallyl cyanurate, triacryloylhexahydro-s-triazine, triallylbenzene. The amount of the crosslinking monomers used is 0.02-5 wt%, preferably 0.05-2 wt%, based on the graft base, while it is below 1 wt% for trifunctional or higher functional crosslinking monomers.

The vinyl monomers to be grafted to the polyacrylate-based graft base are chosen from aromatic vinyl compounds, cyanovinyl compounds, and (meth)acrylic acid esters, while preferred are  $\alpha$ -methylstyrene, styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate, and mixtures thereof. Especially preferred are 90/10 to 50/50 mixtures of styrene and acrylonitrile.

Commercially available rubbery graft polymers may also be used, e.g., Acryloid (product of Rohm & Haas Co.), Kaneace (product of Kanegafuchi Kagaku Co.), Blendix (product of Borg-Warner Co.), BTA, HIA (product of Kureha Kagaku Co.), etc.

In the present invention, the amount of the rubbery graft polymer (C) added to 100 parts by weight of the aromatic polyesters is 1-80 parts by weight, preferably 2-50 parts by weight, more preferably 30-30 parts by weight. Below 1 part by

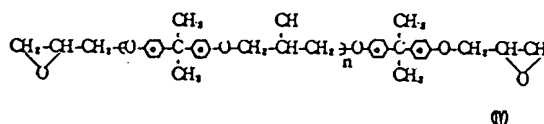
weight, improvement in impact resistance is not sufficient, while above 80 parts by weight, the aromatic polyester loses heat resistance.

Fibrous and/or particulate reinforcing agents may be used for the compositions of the present invention to improve rigidity. Such fibrous reinforcing agents include inorganic fibers such as glass fibers, Silastic glass fibers, alumina fibers, silicon carbide fibers, ceramic fibers, asbestos fibers, gypsum fibers, metal fibers (e.g., stainless steel fibers, etc.), carbon fibers, etc. The particulate reinforcing agents include silicates such as wollastonite, sericite, kaolin, mica, clays, bentonites, asbestos, talc, alumina silicate, etc.; metal oxides such as alumina, silicon oxide, magnesium oxide, zirconium oxide, titanium oxide, etc.; carbonate salts such as calcium carbonate, magnesium carbonate, dolomite, etc.; sulfate salts such as potassium sulfate, barium sulfate, etc.; glass beads, boron nitride, silicon carbide, etc. They may be hollow (e.g., hollow glass fibers, glass microballoons, Silastic balloons, carbon balloons, etc.) Preferred are glass fibers, especially chopped strand glass fibers 5-15  $\mu$  in diameter, commonly used for reinforcing resins. Preferably, the glass fibers are treated with silane couplers such as epoxy silanes, aminosilanes, etc., and surface treatment with epoxy resins, etc. is preferred.

The amount of the reinforcing agent used to 100 parts by weight of the aromatic polyesters is below 100 parts by weight, preferably below 70 parts by weight.

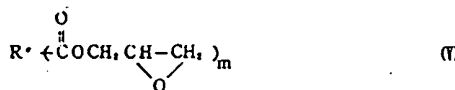
By further addition of epoxy compounds and/or carbodiimide compounds, the impact resistance in heat-cold thermal cycles of the compositions of the present invention can be improved. Such

epoxy compounds contain at least one epoxy group, e.g., bisphenol-type epoxy compounds obtained by reacting bisphenol and epichlorohydrin at various ratios, glycidyl ethers obtained from monophenol and epichlorohydrin, novolak type epoxy compounds obtained from novolak resins and epichlorohydrin, glycidyl esters obtained from mono- or polycarboxylic acids and epichlorohydrin, alicyclic epoxy compounds obtained from alicyclic compounds (e.g., dicyclopentadiene), glycidyl ethers obtained from epichlorohydrin and aliphatic compounds having alcoholic hydroxy groups (e.g., butanediol, glycerin, etc.), glycidyl ether esters obtained from hydroxycarboxylic acids and epichlorohydrin, epoxidized polybutadiene, epoxy group-substituted heterocyclic compounds (e.g., triepoxypropyl isocyanurate, etc.) They may be used singly or as mixtures thereof. Among them, especially preferred are bisphenol A-type epoxy compounds represented by the general formula



(n represents an integer of 0-20)

and glycidyl ester compounds represented by



(R' represents hydrocarbyl group of 6-40 carbon atoms; m represents 1-3). Specific examples of the glycidyl ester compounds include diglycidyl phthalate, diglycidyl terephthalate, diglycidyl isophthalate, diglycidyl hexahydrophthalate, diglycidyl tetrahydrophthalate, diglycidyl

octadecanedicarboxylate, dimer acid diglycidyl ester, glycidyl p-tert-butylbenzoate, glycidyl benzoate, Cardura E (trade name, product of Yuka Shell Co.)

The carbodiimide compounds contain the carbodiimide group ( $-N=C=N-$ ), e.g., mono- or dicarbodiimides such as diisopropyl carbodiimide, dicyclohexyl carbodiimide, di-o-tolyl carbodiimide, diphenyl carbodiimide, dioctyldecyl carbodiimide, di-2,6-dimethylphenyl carbodiimide, N-tolyl-N'-cyclohexyl carbodiimide, N-tolyl-N'-phenylcarbodiimide, di-p-tolyl carbodiimide, di-p-chlorophenyl carbodiimide, di-p-methoxyphenyl carbodiimide, p-phenylenebis(dicyclohexyl carbodiimide), hexamethylenebis(dicyclohexyl carbodiimide), ethylenebis(dicyclohexyl carbodiimide), ethylenebis(diphenyl carbodiimide), etc.; polycarbodiimides such as poly(4,4'-diphenyl carbodiimide), poly(3,3'-dimethyl-4,4'-diphenyl carbodiimide), poly(tricarbodiimide), poly(p-phenylene carbodiimide), poly(m-phenylene carbodiimide), poly(1,6-hexamethylene carbodiimide), poly(4,4'-methylenebiscyclohexyl carbodiimide), poly(1,3- or 1,4-cyclohexylene carbodiimide), poly(1,3-diisopropylphenylene carbodiimide), poly(1-methyl-3,5-diisopropylphenylene carbodiimide), poly(triisopropylphenylene carbodiimide), etc. They may be used singly or as mixtures thereof. Especially preferred are dicyclohexyl carbodiimide, di-2,6-dimethylphenyl carbodiimide, poly(4,4'-diphenylmethane carbodiimide), poly(tolyl carbodiimide), poly(phenylene carbodiimide), and poly(triisopropylphenyl carbodiimide).

The amount of the epoxy compounds and/or carbodiimide compounds used to 100 parts by weight of the aromatic polyesters is 0.01-10 parts by weight, preferably 0.05-3 parts by weight.

Within the scope of the present invention, the compositions of the present invention may also contain antioxidants and heat stabilizers (e.g., hindered phenol, salicylates, benzotriazole, benzophenone, etc.), lubricants and release agents (e.g., stearic acid and its salts, montanic acid and its salts, semiesters, esters, etc.), dyes and pigments (e.g., cadmium sulfide, phthalocyanine, carbon black, etc.) for coloration, fire retardants (e.g., decabromodiphenyl ether, brominated polycarbonates, melamine, cyanuric acid, phosphorus, etc.), fireproofing aids (e.g., antimony oxide, etc.), antistatic agents (e.g., sodium dodecylbenzenesulfonate, polyalkylene glycol, etc.), plasticizers (e.g., phosphate esters such as triphenyl phosphate, etc., phthalic acid esters, benzoic acid esters, etc.), crystallization accelerators, etc. One or more of other thermoplastic resins may also be added, e.g., polyethylene, polypropylene, polystyrene, ABS resins, acrylic resins, fluororesins, polyamides, polyacetals, polycarbonates, polysulfones, polyester elastomers; copolymers of ethylene and  $\alpha$ -olefin of 3-10 carbon atoms such as ethylene/propylene copolymers, ethylene/1-butene copolymers, etc.; ethylene/propylene/nonconjugated diene copolymers, hydrogenated styrene/butadiene block copolymers, etc.

While the method for the manufacture of the compositions of the present invention is not restricted in any particular way, in the preferred mode the aromatic polyesters, epoxy group-containing copolymers, rubbery graft polymers and if needed other



additives are dry blended and melt blended in a screw extruder at a temperature above the melting point of the aromatic polyester.

When the compositions of the present invention are made into moldings, the usual molding processes such as injection molding, extrusion molding, blow molding, etc. may be used, and the molded products show good performance properties.

#### Examples

Next, the present invention is explained in detail with examples. In the examples, parts are by weight.

#### Application Examples 1-10, Comparative Examples 1-11

To 100 parts of poly(butylene terephthalate) of relative viscosity 1.55 were added glass fibers (chopped strands, epoxy resin-treated), epoxy group-containing copolymer (given below) and rubber graft polymer in the amounts described in Table I, and the resulting mixture was dry blended and melt-kneaded and pelletized using a 40 mm $\phi$  screw extruder at 250°C. The pellets were then molded using a screw in-line-type injection molding machine with 5 oz. injection capability set at cylinder temperature 250°C and die temperature 80°C to obtain an ASTM No. 1 dumbbell-type Izod impact specimen 1/2" wide. This specimen was measured for tensile strength and Izod impact strength in accordance to ASTM D638 and ASTM D256. The results are given in Table I.

The above specimen was adhered to an epoxy resin (from 100 parts epoxy Araldite CY205, 100 parts hardener HY907, 1 part accelerator DY061, all from Ciba-Geigy Co.) The epoxy resin was cured between two similar specimens 10 mm long at 130°C for 5 h. The adhered specimen was subjected to a compression shear test to obtain the shear adhesive strength. A heat cycle test where one cycle comprised 160°C for 2 h/-40°C 2 h was carried out for 200 cycles with measurement of tensile strength, Izod impact strength, and shear adhesive strength. The results are given in Table I.

(Epoxy group-containing copolymers)

A: ET/GMA (90:10 weight ratio) copolymer, MFR = 7 (190°C, g/10 min)

B: ET/GMA/VA (85/10/5 weight ratio) copolymer, MFR = 5 (190°C, g/10 min)

C: ST/GMA (90/10 weight ratio) copolymer, MFR = 2.0 (125°C, g/10 min)

D: ST/BA/GMA (60/20/20 weight ratio) copolymer, MFR = 4.5 (125°C, g/10 min)

E: ST/AN/MMA/GMA (55/15/15/15 weight ratio) copolymer, MFR = 9.5 (125°C, g/10 min)

(Rubbery graft copolymers)

F: BTA IIINX, product of Kureha Kagaku Co.

G: HIA 15, product of Kureha Kagaku Co.

H: Kaneace FM, product of Kanegafuchi Kagaku Co.

I: Acryloid KM330, product of Rohm & Haas Co.

J: ST/AN (70/30 weight ratio) copolymer

(Meanings of symbols used)

ET: ethylene

GMA: glycidyl methacrylate

VA: vinyl acetate

ST: styrene

BA: butyl acrylate

MMA: methyl methacrylate

AN: acrylonitrile

Table I

1 例	4 添加剤			8 引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )		11 アイソット衝撃値 (kg・cm/sec-ノック)		12 硬さ (kg/cm <sup>2</sup> )		
	ガラス繊維	エポキシ系含有 共重合体	ゴム状グラフト 重合体	9 未処理	ヒートアイソル 後 10	9 未処理	ヒートアイソル 後 10	9 未処理	ヒートアイソル 後 10	
	5 (部)	6 (部)	7 (部)							
2 実 地 例	1	0	A (10)	F (5)	500	510	11.3	9.5	340	270
	2	30	A (10)	G (5)	1080	1060	11.5	10.1	385	310
	3	0	B (10)	F (10)	470	480	14.5	11.4	360	295
	4	30	B (10)	G (10)	1050	1020	14.6	12.0	390	315
	5	0	C (3)	F (20)	465	480	13.0	10.4	355	290
	6	30	C (5)	G (20)	1030	970	13.8	11.2	405	305
	7	30	D (3)	H (20)	1030	980	13.5	11.0	395	300
	8	30	D (5)	I (15)	1050	990	11.7	10.1	390	300
	9	30	E (3)	F (10)	1100	1050	10.1	9.0	380	285
	10	30	E (5)	G (20)	1020	940	13.0	10.8	410	310
3 比 較 例	1	0	A (10)	—	515	525	7.2	5.1	170	95
	2	30	B (10)	—	1090	870	9.2	6.2	220	115
	3	30	C (5)	—	1130	910	5.8	4.3	215	110
	4	30	D (5)	—	1100	890	5.7	4.1	215	105
	5	30	E (5)	—	1110	900	5.8	4.2	215	105
	6	0	—	F (20)	480	480	6.3	4.6	165	70
	7	30	—	G (20)	1040	830	12.6	6.0	210	90
	8	30	—	H (20)	1030	810	12.3	5.7	220	95
	9	30	—	I (15)	1050	830	11.1	5.5	205	85
	10	30	C (5)	J (20)	1070	780	5.3	3.8	390	290
	11	30	—	—	1150	1130	5.5	5.2	190	145

Key:	1	Examples
	2	Application Example
	3	Comparative Example
	4	Additives
	5	Glass fibers (parts)
	6	Epoxy group-containing copolymers (parts)
	7	Rubbery graft polymers (parts)
	8	Tensile strength
	9	Untreated
	10	After heat cycle
	11	Izod impact strength (kg-cm/cm-notch)
	12	Adhesive strength

As shown in Table I, the compositions of the present invention comprising aromatic polyesters and certain epoxy group-containing copolymers and rubbery graft polymers have good adhesive properties to epoxy resins and showed excellent adhesive properties and mechanical properties such as tensile strength, impact strength, etc. even after repeated heat-cold cycles.

Application Examples 11-17, Comparative Examples 12-16

Application Examples 2 and 6 were repeated using the epoxy compounds and/or carbodiimide compounds given below, with melt blending, molding, and performance evaluation. Results are given in Table II.

(Epoxy compounds)

K: diglycidyl hexahydrophthalate

L: o-phenylphenol

M: Epikote 819 (trade name, product of Yuka Shell Co.)

N: Poly(triisopropylphenylene carbodiimide)

Table II

1 例	4 添 加 剤					引 張 強 さ 10 (kg/cm)		アイゾット衝撃値 11 (kg-cm/cm-notch)		接 着 力 12 (kg/cm)	
	ガラス繊維	エポキシ基合 有共重合体	ゴム状グラフト 共重合体	エポキシ化合 物	カルボジイミ ド化合物	未 処 理	ヒートサイ クル後	未 処 理	ヒートサイ クル後	未 処 理	ヒートサイ クル後
	5 (部)	6 (部)	7 (部)	8 (部)	9 (部)	13	14	13	14	13	14
2 実 施 例	11 30	A (10)	G (5)	K (1)	—	1060	1070	11.3	10.6	375	335
	12 30	A (10)	G (5)	L (2)	—	1070	1080	11.3	10.7	380	340
	13 30	A (10)	G (5)	M (1)	N (1)	1060	1070	11.2	10.7	380	340
	14 30	A (10)	G (5)	—	N (1)	1070	1070	11.2	10.6	375	330
	15 30	C (5)	G (20)	K (1)	—	1030	1040	13.5	11.8	400	335
	16 30	C (5)	G (20)	L (1)	N (1)	1030	1040	13.5	11.8	400	335
	17 30	C (5)	G (20)	—	N (1)	1040	1040	13.3	11.7	400	335
3 比 較 例	12 30	A (10)	—	K (1)	—	1090	900	9.3	6.4	215	120
	13 30	A (10)	—	—	N (1)	1100	890	9.1	6.3	215	120
	14 30	C (5)	—	K (1)	—	1130	920	5.7	5.3	210	110
	15 30	—	G (20)	K (1)	—	1020	830	12.6	6.1	205	90
	16 30	—	G (20)	—	N	1030	830	12.5	6.0	205	90

- Key: 1 Examples  
 2 Application Example  
 3 Comparative Example  
 4 Additives  
 5 Glass fibers (parts)  
 6 Epoxy group-containing copolymers (parts)  
 7 Rubbery graft polymers (parts)  
 8 Epoxy compounds (parts)  
 9 Carbodiimide compounds (parts)  
 10 Tensile strength  
 11 Izod impact strength (kg-cm/cm-notch)  
 12 Adhesive strength  
 13 Untreated  
 14 After heat cycles

As shown in Table II, addition of epoxy compounds and/or carbodiimide compounds to the compositions of the present

invention resulted in further improvements in adhesive strength and mechanical properties after heat-cold thermal cycles.

#### Effects of the invention

The compositions of the present invention provide moldings with excellent adhesion to epoxy resins and excellent mechanical properties, especially impact resistance, after heat-cold thermal cycles and thus are useful for applications in electric and electronic devices, automobiles, etc.